



① BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 43 13 413 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 13 413.0

㉑ Anmeldetag: 23. 4. 93

㉒ Offenlegungstag: 27. 10. 94

⑤ Int. Cl. 5:

C 07 D 239/60

C 07 D 251/26

C 07 D 405/12

C 07 D 409/12

C 07 D 491/048

C 07 D 403/12

C 07 D 417/12

C 07 D 413/12

C 07 D 413/14

C 07 D 401/12

A 01 N 43/54

A 01 N 43/66

DE 43 13 413 A 1

// C07D 521/00,333/24,307/54 (C07D 405/12,239:60,251:26,307:54) (C07D 409/12,239:60,251:26,333:24)
 (C07D 491/048,239:00,307:00,311:00) (C07D 403/12,239:00,251:26,231:12,233:64) (C07D 417/12,277:30) (C07D 413/12,
 263:34)C07D 401/12

㉓ Anmelder:

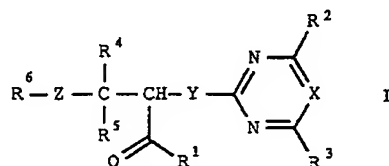
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:

Baumann, Ernst, Dr., 67373 Dudenhofen, DE;
 Rheinheimer, Joachim, Dr., 67063 Ludwigshafen,
 DE; Vogelbacher, Uwe Josef, Dr., 67071
 Ludwigshafen, DE; Bratz, Matthias, Dr., 67346
 Speyer, DE; Meyer, Norbert, Dr., 68526 Ladenburg,
 DE; Gerber, Matthias, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
 Walter, Helmut, Dr., 67283 Obrigheim, DE;
 Rademacher, Wilhelm, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
 Westphalen, Karl-Otto, Dr., 67346 Speyer, DE

⑤ 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

⑤ 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäure-derivate der allg. Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹

(a) Wasserstoff;

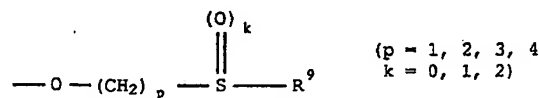
(b) eine Succinylimidoxygruppe;

(c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter, ggf. substituierter 5gliedriger Heteroaromat;

(d) ein Rest

- (O)_mNR⁷R⁸ (m = 0, 1)in dem R⁷ und R⁸ die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Phenyl;

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄-C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃-C₈-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;(e) R¹ ferner eine Gruppe(p = 1, 2, 3, 4
k = 0, 1, 2)in der R⁹ für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

Halogenalkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht;

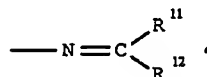
(f) einen Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation;

gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkynyl;

ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest oder ein über ein Stickstoffatom verknüpfter gegebenenfalls substituierter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome;

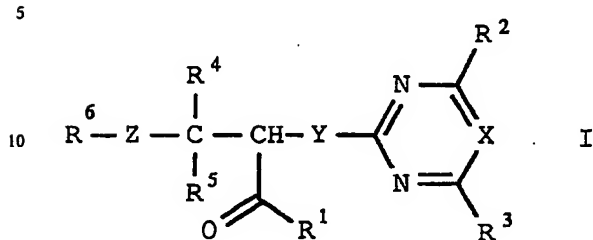
eine Gruppe

worin R¹¹ und R¹² bedeuten:Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Phenyl, jeweils gegebenenfalls substituiert; oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen ...

DE 43 13 413 A 1

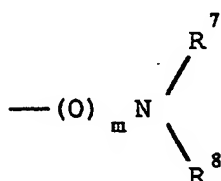
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
R¹

- a) Wasserstoff;
- b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio;
- d) einen Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

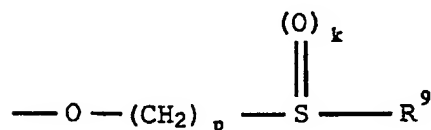
Wasserstoff;

C₁–C₈-Alkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkynyl, C₃–C₁₂-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C₁–C₄-Alkoxy, C₃–C₆-Alkenyloxy, C₃–C₆-Alkynyloxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₃–C₆-Alkenylthio, C₃–C₆-Alkynylthio, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Alkylcarbonyl, C₃–C₆-Alkenylcarbonyl, C₃–C₆-Alkynylcarbonyl, C₁–C₆-Alkoxycarbonyl, C₃–C₆-Alkenyloxycarbonyl, C₃–C₆-Alkynyloxycarbonyl, Di-C₁–C₄-alkylamino, Cyclo-C₁–C₆-Alkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl; Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio;

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄–C₇-Alkylkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃–C₆-Alkylkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R¹ ferner eine Gruppe



in der R⁹ für C₁–C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₃–C₆-Alkenyl oder C₃–C₆-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann;

f) einen Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

- i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;
- ii) eine C₃–C₁₂-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁–C₄-Alkylreste tragen kann;
- iii) eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₁—C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

iv) eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

v) eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₆-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkenyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

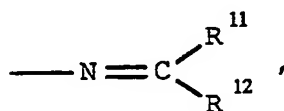
vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

ix) eine Gruppe



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

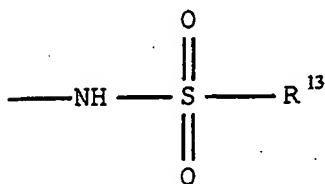
C₁—C₁₀-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R¹ bildet einen Rest



in dem R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder durch ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R² Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R² Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R³ Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring verknüpft;

R⁴ eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₁—C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenyl, Phe-

noxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt:

5 ein fünf gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und/oder Phenyl;

eine C₃-C₁₂-Cycloalkyl- oder C₃-C₁₂-Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

10 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

15 eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

20 ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

25 Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder C₁-C₄-Dialkylamino;

R⁴ und R⁵ bilden zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

30 R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Alkylthioalkyl, Phenyl oder R⁵ ist mit R⁴ wie oben angegeben zu einem 3- bis 8gliedrigen Ring verknüpft;

R⁶ Phenyl oder Naphthyl, die jeweils durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: 35 Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder C₁-C₄-Dialkylamino;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl, 40 Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

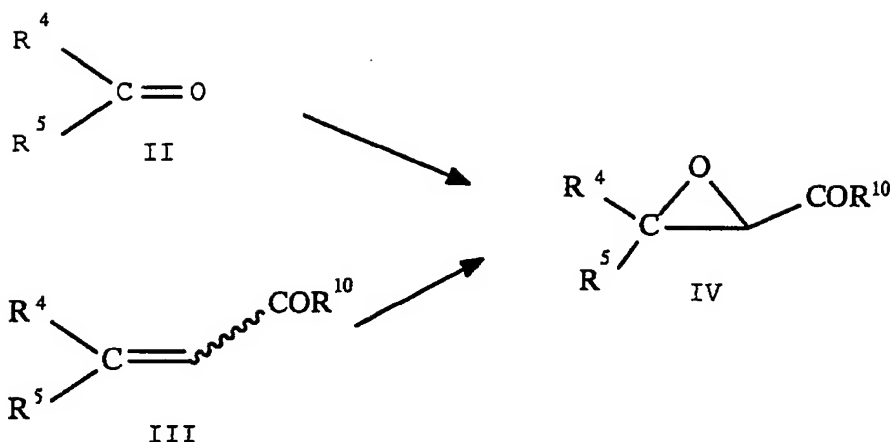
Z Schwefel oder Sauerstoff.

45 Im Stand der Technik, z. B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215 und in der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570 vom 21.12.91 werden ähnliche Carbonsäurederivate beschrieben. Unter anderem werden auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, nicht jedoch 3-(Het)aryloxy(thio)Carbonsäurederivate. Die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen ist jedoch nicht immer befriedigend.

50 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Selektivität und/oder biologischer Wirkung bereit zustellen.

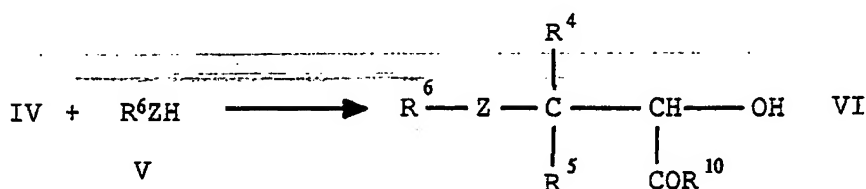
Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein 55 bekannter Weise aus den Aldehyden bzw. Ketonen II,



wie z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 beschrieben, oder aus den Olefinen III, wie z. B. ibid, S. 750 beschrieben, erhält.

3-(Het)aryl-oxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV mit (Het)arylthio- oder (Het)aryloxyverbindungen der allgemeinen Formel V, in der R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



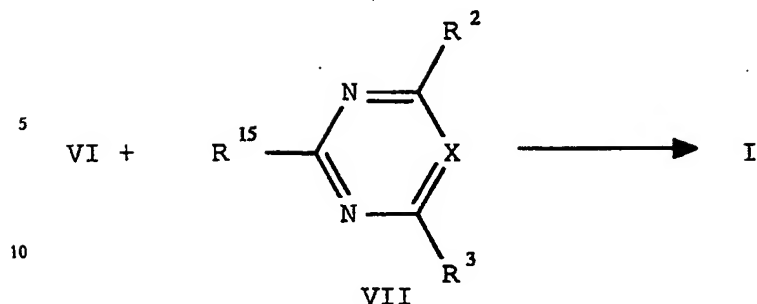
Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z. B. mit 1,2 bis 7, bevorzugt 2–5 Moläquivalenten V, auf eine Temperatur von 50–200°C, bevorzugt 80–150°C erhitzt. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Wird ein Lösungsmittel verwendet, so erfolgt die Reaktion bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei Säuren und Lewisäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholat.

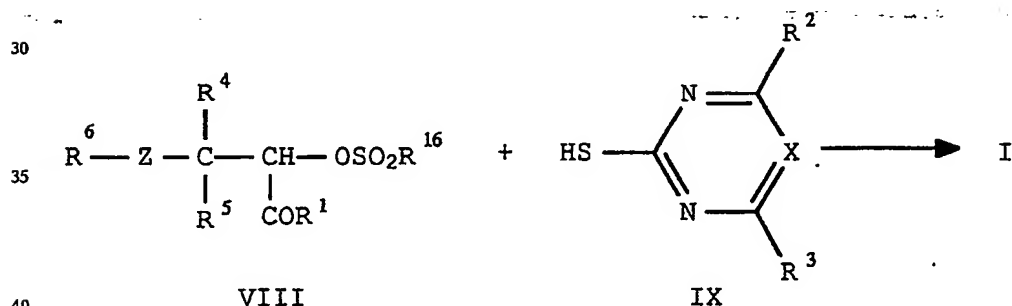
Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel 1 angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII, in der R¹⁵ Halogen oder R¹⁶—SO₂— bedeutet, wobei R¹⁶ C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt:



15 Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid, oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Metallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)Aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R², R³ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

45 Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecen dienen.

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR¹⁰ umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

55 Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R¹ für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R¹-A zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z. B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R¹-A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert wieder oftmals die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen.

65 Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff;
eine Succinylimidoxygruppe;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;

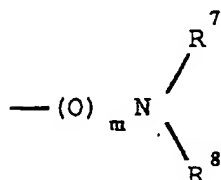
C₁—C₄-Halogenalkyl, insbesondere C₁—C₂-Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C₁—C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁—C₂-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;

C₁—C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C₁—C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio;

R¹ ferner einen Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

C₁—C₈-Alkyl, insbesondere C₁—C₄-Alkyl wie oben genannt;

C₃—C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl,

1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl,

3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl,

2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl,

2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl,

1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl,

1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,

5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,

1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl,

3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl,

1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,

1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,

1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,

2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,

2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,

2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und

1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl,

2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C₃—C₆-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl,

1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl,

1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl,

1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl,

3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,

1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl,

1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl,

2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl,

4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl,

1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl,

2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,

2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und

1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl;

C₃—C₁₂-Cycloalkyl, insbesondere C₃—C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,

wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C₁—C₄-Alkyl C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio C₁—C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkynyloxy, C₃—C₆-Alkynylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden

Alkenyl- und Alkynylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C₁–C₆-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl, Pentylcarbonyl, 1-Methylbutylcarbonyl, 2-Methylbutylcarbonyl, 3-Methylbutylcarbonyl, 1,1-Dimethylpropylcarbonyl, 1,2-Dimethylpropylcarbonyl, 2,2-Dimethylpropylcarbonyl, 1-Ethylpropylcarbonyl, 1-Hexylcarbonyl, 1-Methylpentylcarbonyl, 2-Methylpentylcarbonyl, 3-Methylpentylcarbonyl, 4-Methylpentylcarbonyl, 1,2-Dimethylbutylcarbonyl, 1,3-Dimethylbutylcarbonyl, 2,2-Dimethylbutylcarbonyl, 2,3-Dimethylbutylcarbonyl, 3,3-Dimethylbutylcarbonyl, 1-Ethylbutylcarbonyl, 2-Ethylbutylcarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylcarbonyl;

C₁–C₆-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxy carbonyl, 1-Methylethoxy carbonyl, Butyloxy carbonyl, 1-Methylpropyloxy carbonyl, 2-Methylpropyloxy carbonyl, 1,1-Dimethylethoxy carbonyl, 1-Pentyloxy carbonyl, 1-Methylbutyloxy carbonyl, 2-Methylbutyloxy carbonyl, 3-Methylbutyloxy carbonyl, 1,2-Dimethylpropyloxy carbonyl, 1,1-Dimethylpropyloxy carbonyl, 2, 2-Dimethylpropyloxy carbonyl, 1-Ethylpropyloxy carbonyl, 1-Hexyloxy carbonyl, 1-Methylpentyloxy carbonyl, 2-Methylpentyloxy carbonyl, 3-Methylpentyloxy carbonyl, 4-Methylpentyloxy carbonyl, 1,2-Dimethylbutyloxy carbonyl, 1,3-Dimethylbutyloxy carbonyl, 2,3-Dimethylbutyloxy carbonyl, 1,1-Dimethylbutyloxy carbonyl, 2,2-Dimethylbutyloxy carbonyl, 3,3-Dimethylbutyloxy carbonyl, 1,1,2-Trimethylpropyloxy carbonyl, 1,2,2-Trimethylpropyloxy carbonyl, 1-Ethylbutyloxy carbonyl, 2-Ethylbutyloxy carbonyl, 1-Ethyl-2-methylpropyloxy carbonyl, 1-Heptyloxy carbonyl, 1-Methylhexyloxy carbonyl, 2-Methylhexyloxy carbonyl, 3-Methylhexyloxy carbonyl, 4-Methylhexyloxy carbonyl, 5-Methylhexyloxy carbonyl, 1-Ethylpentyloxy carbonyl, 2-Ethylpentyloxy carbonyl, 1-Propylbutyloxy carbonyl und Octyloxy carbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, 1-Methylethoxy carbonyl und 1-Methylpropyloxy carbonyl;

C₃–C₆-Alkenylcarbonyl, C₃–C₆-Alkynylcarbonyl, C₃–C₆-Alkenyloxy carbonyl und C₃–C₆-Alkynyloxy carbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkynylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

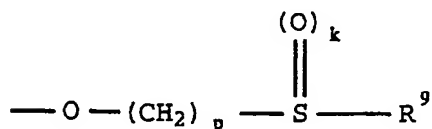
Phenyl, gegebenenfalls ein oder mehrfach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

Di-C₁–C₄-Alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

R⁷ und R⁸ ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio wie insbesondere oben genannt,

oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄–C₇-Alkylkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie –(CH₂)₄–, –(CH₂)₅–, –(CH₂)₆–, –(CH₂)₇–, –(CH₂)₂–O–(CH₂)₂–, –CH₂–S–(CH₂)₃–, –(CH₂)₂–O–(CH₂)₃–, –NH–(CH₂)₃–, –CH₂–NH–(CH₂)₂–, –CH₂–CH=CH–CH₂–, –CH=CH–(CH₂)₃–;

R¹ ferner eine Gruppe



in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen kann und R⁹ für C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt;

R¹ ferner ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tert.-Alkylammonium mit bis zu 20 C-Atomen oder Ammonium [NH₄⁺];

C₃–C₁₂-Cycloalkyl, insbesondere C₃–C₇-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C₁–C₄-Alkylgruppen tragen kann;

C₁–C₁₀-Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,

1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,

1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,

3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl,

1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl,

2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl,

1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,

1-Ethyl-2-methylpropyl, Heptyl, 1-Methylhexyl, 2-Methylhexyl,

3-Methylhexyl, 4-Methylhexyl, 5-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl,

2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl und Octyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor

und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₁—C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio; eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

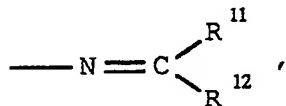
C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₆-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkinyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

R¹⁰ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio; ein über ein Stickstoffatom verknüpft er 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio.

Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl; R¹⁰ ferner eine Gruppe



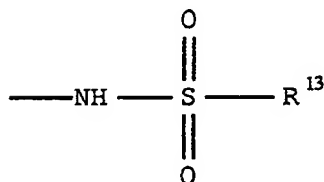
worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C₁—C₁₀-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio, wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt;

R¹ ferner einen Rest



worin R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

R² die bei R¹ im einzelnen genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy;

X Stickstoff oder CR¹⁴, worin

R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 4- bis 5gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$, insbesondere Wasserstoff und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$;

R³ die bei R¹ genannten C₁–C₄-Alkyl-, C₁–C₄-Halogenalkyl-, C₁–C₄-Alkoxy-, C₁–C₄-Halogenalkoxy-, C₁–C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy; oder mit R⁶ wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist;

R⁴ C₁–C₁₀-Alkyl wie bei R¹ im einzelnen genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen bei R¹ genannt;

C₁–C₁₀-Alkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann und einen ggf. substituierten 5gliedrigen Heteroaromaten, wie voranstehend für R¹ genannt, trägt;

C₃–C₁₂-Cycloalkyl, insbesondere C₃–C₇-Cycloalkyl oder C₃–C₁₂-Cycloalkenyl, insbesondere C₄–C₇-Cycloalkenyl, wobei im gesättigten oder ungesättigten Ring eine Methylengruppe durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydrothienyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrothiopyranyl, Cyclopropenyl, Dihydrofuranyl, Dihydrothienyl, Dihydropyranyl, Dihydrothiopyranyl, wobei die Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylreste substituiert sein können durch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgende Reste: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, C₁–C₈-Alkylcarbonyl, C₁–C₈-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

C₃–C₆-Alkenyl oder C₃–C₆-Alkynyl wie bei R¹ genannt, welche ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, C₁–C₈-Alkylcarbonyl, C₁–C₈-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R⁴ ferner ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyrrol, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, C₁–C₈-Alkylcarbonyl, C₁–C₈-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R⁴ ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehreren der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, C₁–C₄-Dialkylamino, insbesondere wie bei R⁷ und R⁸ genannt, sowie 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

oder R⁴ bildet mit R⁵ zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 6gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und unsubstituiert ist oder je nach Ringgröße einen bis drei der folgenden Reste trägt C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R⁵ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkynyl, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxyalkyl, C₁–C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl, oder R⁵ bildet mit R⁴ einen 3- bis 6gliedrigen Ring wie oben angegeben;

R⁶ Phenyl oder Naphthyl, das durch einen oder mehreren der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylamino oder C₁–C₄-Dialkylamino, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt;

ein fünf oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio, wie insbesondere bei R⁴ genannt;

Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung

Z Schwefel oder Sauerstoff.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R² und R³ Methoxy und X CH bedeuten. Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R² und R³ Methoxy, X CH, Y und Z Sauerstoff und R⁵ C₁–C₄-Alkyl bedeuten. Bevorzugter Rest im Fall von R¹ ist die Gruppe OR¹⁰, wobei R¹⁰ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeutet.

R⁴ steht besonders bevorzugt für C₁–C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder einen aromatischen heterocyclischen Rest enthaltend ein Heteroatom wie Furyl oder Thienyl.

R⁶ steht besonders bevorzugt für Phenyl, gegebenenfalls 1–3fach substituiert durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl und/oder Nitro.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
OCH ₃	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		O	O
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O	O
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	O
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	S
OH	Phenyl	H	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	i-Propyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	CH ₃	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH		-(CH ₂) ₅ -	Phenyl	Phenyl	OCH ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	CH ₃	2-Thiazolyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OH	2-Thienyl	CH ₃	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OCH ₃	2-Fluorphenyl	Ethyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	3-Chlorphenyl	Propyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O	O
ON(CH ₃) ₂	4-Bromphenyl	i-Propyl	Phenyl	CF ₃	CF ₃	CH	S	O
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	Phenyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	S
NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	3-Thienyl	Methyl	Phenyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Phenyl	Cl	Cl	CH	O	O

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
ONa	3-Furyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -	CH	S	O
O-CH ₂ ≡CH	Phenyl	Ethyl	2-Fluorophenyl	OCH ₃	CF ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	Propyl	3-Chlorophenyl	OCH ₃	OCF ₃	CH	O	S
OCH ₃	Phenyl	i-Propyl	4-Bromophenyl	OCH ₃	CH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	4-Thiazolyl	OCH ₃	Cl	CH	S	O
ON(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
NH-SO-C ₆ H ₅	4-Nitrophenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	CF ₃	CF ₃	N	S	O
ONa	Methyl	Methyl	2-Methylphenyl	OCF ₃	OCF ₃	N	O	S
O-CH ₂ -C≡CH	Methyl	Methyl	3-Methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	N	O	O
OH	Methyl	Methyl	4-Nitrophenyl	Cl	Cl	N	O	O
OCH ₃	Phenyl	Methyl	3-Imidazolyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	4-Imidazolyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	2-Pyrazolyl	OCH ₃	OCF ₃	N	O	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Hydroxyphenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	3-Trifluoromethylphenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	Cl	N	O	O
NHPhenyl	4-Dimethylamino-phenyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	O
ONa	3-Imidazolyl	Ethyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
O-CH ₂ -C≡CH	4-Imidazolyl	Propyl	Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S	S

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
OH	3-Pyrazolyl	i-Propyl	Phenyl	CF ₃	CF ₃	CH	O	S
OCH ₃	4-Pyrazolyl	Methyl	Phenyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	2-Dimethyl-aminophenyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	3-Hydroxyphenyl	Cl	Cl	CH	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	4-Trifluoromethylphenyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		S	O
NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	Phenyl	Methyl	2-Oxazolyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	S
NH-Phenyl	2-Pyridyl	Methyl	4-Isokazolyl	OCH ₃	OCF ₃	N	S	S
ONa	3-Pyridyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
O-CH ₂ -C≡CH	4-Pyridyl	Methyl	Phenyl	OCH ₃	Cl	N	O	O

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle Schäd-
 pflanzen sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen
 Aufwandmengen auftritt. Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen,
 Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen,
 Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln,
 Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den
 Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirk-

stoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u. a. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispersiblen Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryl- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht. Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf

die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
5	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
10	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor — Färberdistel
15	<i>Carya illinoensis</i>	Pekanußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
20	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
25	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i>	Baumwolle
	(<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium</i> <i>herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	
30	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
35	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
40	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
45	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohne
50	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
55	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
60	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
	<i>Sorghum bicolor</i> (<i>S. vulgare</i>)	Mohrenhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
65	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- c) von dem Applikationsort und -verfahren (z. B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
- d) von klimatischen Faktoren, z. B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
- e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
- g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und — wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse — dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d. h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u. a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und

— das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflusst wird.

Besonders gut eignen sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d. h. durch die Wurzel sowie — besonders bevorzugt — durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

Beispiel 1

3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

28,2 g (0,3 mol) Phenol und 19,2 g (0,1 mol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden zusammen 6 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phenols am Hochvakuum und chromatographischer Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Hexan/Essigester gemischt erhält man 17,9 g eines schwach gelben Öls.

Ausbeute: 62,5%

Beispiel 2

3-(4-Bromphenyl)oxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

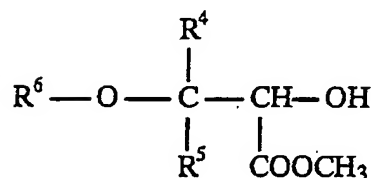
1,9 g (0,3 mol) 4-Bromphenol und 19,2 g (0,1 mol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden 8 h bei 100°C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phenols wird der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel, n-Hexan-Essigester 9 : 1) gereinigt. Man erhält 7,2 g eines weißen Feststoffes.

Ausbeute: 20%

Fp.: 133—135°C

Analog wurden die in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VIa mit R¹ = CH₃

	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Fp. [°C]
1.1	Phenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.2	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	130-133
1.3	Phenyl	Methyl	Methyl	
1.4	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	
1.5	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	
1.6	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.7	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.8	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	
1.9	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	
1.10	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.11	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	
1.12	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	
1.13	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	
1.14	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	
1.15	Phenyl	3-Nitrophenyl	Methyl	
1.16	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl	
1.17	Phenyl	2-Furyl	Methyl	
1.18	Phenyl	2-Thienyl	Methyl	Öl
1.19	Phenyl	3-Furyl	Methyl	
1.20	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	
1.21	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.22	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.23	4-i-Propylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.24	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	Öl

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I

Beispiel 3

3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester

4,4 g (15,4 mmol) 3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,46 g (18,4 mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt dann 3,4 g (15,4 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylet-

her versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,6 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 24,5%

Fp.: 143–145°C

5

Beispiel 4

3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

1,3 g 3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml MeOH und 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10% NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nicht umgesetzter Ester wird mit Essigester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1–2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 1,0 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 79,7%

Fp.: 50–55°C

20

Beispiel 5

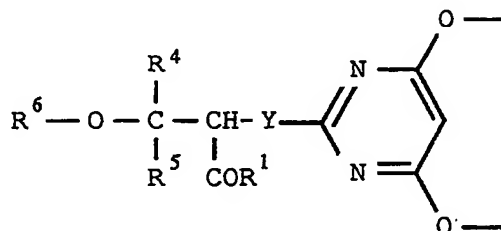
3-Phenoxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]buttersäuremethylester

7,2 g (25 mmol) 3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 4,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 38%

Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 2



45

50

55

60

65

Bsp. Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Fp. [°C]
2.1	Phenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	100–103
2.2	Phenyl	Phenyl	Methyl	OH	O	50–55
2.3	Phenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	S	
2.4	Phenyl	Phenyl	Methyl	OH	S	
2.5	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	OCH ₃	O	
2.6	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	OH	O	
2.7	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	O	
2.8	Phenyl	Methyl	Methyl	OH	O	
2.9	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	130–135
2.10	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O	155–160
2.11	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	128–134

Bsp. Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Fp. [°C]	
2.12	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O	170-171	5
2.13	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	85- 90	
2.14	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		
2.15	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	115-116	10
2.16	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		
2.17	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	Öl	
2.18	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		
2.19	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	100-114	15
2.20	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		
2.21	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.22	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		20
2.23	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.24	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	OH	O		
2.25	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	OCH ₃	O	Öl	25
2.26	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	OH	O	Öl	
2.27	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.28	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	OH	O		30
2.29	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.30	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl	OH	O		
2.31	Phenyl	2-Furyl	Methyl	OCH ₃	O		35
2.32	Phenyl	2-Furyl	Methyl	OH	O		
2.33	Phenyl	3-Furyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.34	Phenyl	3-Furyl	Methyl	OH	O		40
2.35	Phenyl	2-Thienyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.36	Phenyl	2-Thienyl	Methyl	OH	O		
2.37	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	OCH ₃	O		45
2.38	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	OH	O		
2.39	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	155	
2.40	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		50
2.41	4-i-Propyl-phenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	130-131	
2.42	4-i-Propyl-phenyl	Phenyl	Methyl	OH	O	> 230	55
2.43	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	OCH ₃	O		
2.44	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	OH	O		
2.45	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	OCH ₃	O	179-180	60
2.46	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	OH	O		
2.47	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH ₃	O	95-114	
2.48	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OH	O		65

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt eingesät.

Zum Zweck der Nachaufaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachaufaufbehandlung beträgt 0,5 bzw. 0,25 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

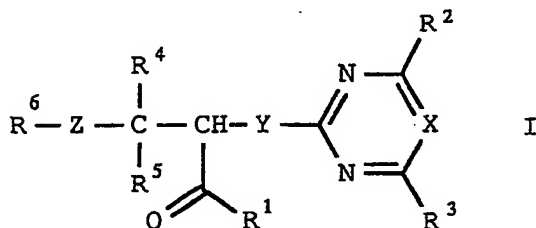
Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:

Mit 0,5 und 0,25 kg/ha a.S. im Nachauflaufverfahren eingesetzt lassen sich mit Beispiel Nr. 22 breitblättrige unerwünschte Pflanzen sehr gut bekämpfen.

Patentansprüche

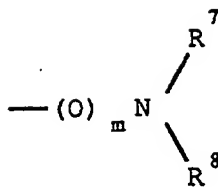
1.3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäure-derivate der allgemeinen Formel I,



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

 R^1

- a) Wasserstoff;
b) eine Succinylimidoxygruppe;
c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaroinat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;
d) einen Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R^7 und R^8 , die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

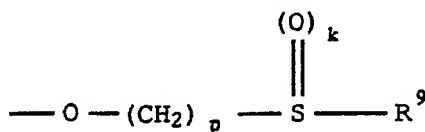
Wasserstoff;

C_1 – C_8 -Alkyl, C_3 – C_6 -Alkenyl, C_3 – C_6 -Alkynyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C_1 – C_4 -Alkoxy, C_3 – C_6 -Alkenyloxy, C_3 – C_6 -Alkinyloxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_3 – C_6 -Alkenylthio, C_3 – C_6 -Alkynylthio, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy, C_1 – C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 – C_6 -Alkenylcarbonyl, C_3 – C_6 -Alkynylcarbonyl, C_1 – C_6 -Alkoxy carbonyl, C_3 – C_6 -Alkenyloxy carbonyl, C_3 – C_6 -Alkinyloxy carbonyl, Di- C_1 – C_4 -alkylamino, Cyclo- C_1 – C_6 -Alkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 – C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 – C_4 -Alkylthio;

R^7 und R^8 gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_4 – C_7 -Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_3 – C_6 -Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R^1 ferner eine Gruppe



in der R^9 für C_1 – C_4 -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 – C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_3 – C_6 -Alkenyl oder C_3 – C_6 -Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann.

f) einen Rest OR^{10} , worin R^{10} bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine C_3 – C_{12} -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C_1 – C_4 -Alkylreste tragen kann;

iii) eine C_1 – C_{10} -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1 – C_8 -Alkylcarbonyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, C_1 – C_8 -Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 – C_4 -Alkylthio;

iv) eine C_1 – C_{10} -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 – C_4 -Alkylthio;

v) eine C_2 – C_6 -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C_1 – C_6 -Alkoxyimino, C_3 – C_6 -Alkenyloxyimino, C_3 – C_6 -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

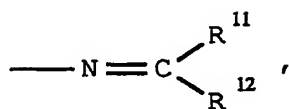
vi) eine C_3 – C_6 -Alkenyl- oder eine C_3 – C_6 -Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 – C_4 -Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy und/

oder C₁—C₄-Alkylthio;
ix) eine Gruppe



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

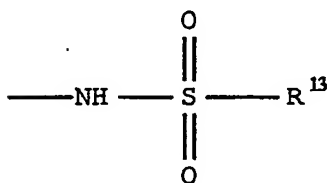
C₁—C₁₀-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R¹ bildet einen Rest



in dem R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₇-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder durch ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R² Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4gliedrige Alkyl- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R³ Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring verknüpft;

R⁴ eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder

einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein fünf gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio und/oder Phenyl;

eine C₃—C₁₂-Cycloalkyl- oder C₃—C₁₂-Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkynylgruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₈-Alkylcarbonyl, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis

fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio;

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino oder C₁–C₄-Dialkylamino;

R⁴ und R⁵ bilden zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, Halogen, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio;

R⁵ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkynyl, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxyalkyl, C₁–C₄-Alkylthioalkyl, Phenyl oder R⁵ ist mit R⁴ wie oben angegeben zu einem 3- bis 8gliedrigen Ring verknüpft;

R⁶ Phenyl oder Naphthyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Phenoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylamino oder C₁–C₄-Dialkylamino;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff.

2. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen Z Sauerstoff, R⁶ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, und R¹ bis R⁵, X und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. (Het)aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Y und Z Sauerstoff, X CH, R² und R³ Methoxy bedeuten und R¹, R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

4. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in denen Z Sauerstoff, X CH, R² und R³ Methoxy, R⁶ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeuten und R¹, R⁴, R⁵ und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 4, in denen Y und Z Sauerstoff, X CH, R² und R³ Methoxy, R⁵ Methyl, R⁴ und R⁶ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeuten und R¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

6. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1, 2, 4 und 5, in denen Y und Z Sauerstoff, X CH, R² und R³ Methoxy, R⁵ C₁–C₄-Alkyl, R⁴ und R⁶ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, und R¹ OR¹⁰ bedeutet, wobei R¹⁰ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

7. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R⁴ Methoxy, R¹ OR¹⁰ und R¹⁰ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten.

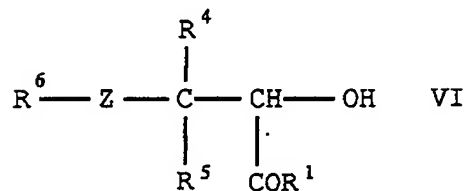
8. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1–7 und übliche inerte Zusatzstoffe.

9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

10. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.

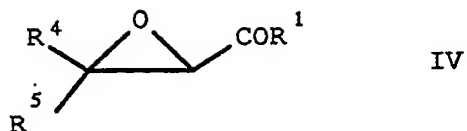
11. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

12. 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,



in der R¹, R⁴, R⁵, R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

13. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

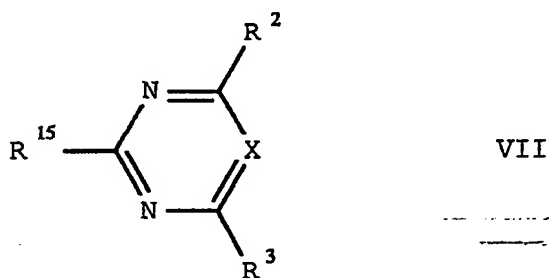


in der R^1 , R^4 und R^5 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Alkoholen oder Thiolen der Formel V,



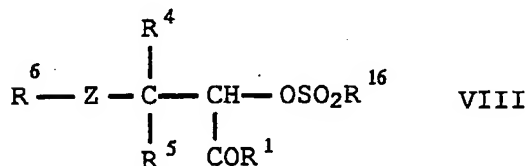
in der R^6 und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

14. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel IV gemäß Anspruch 13, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

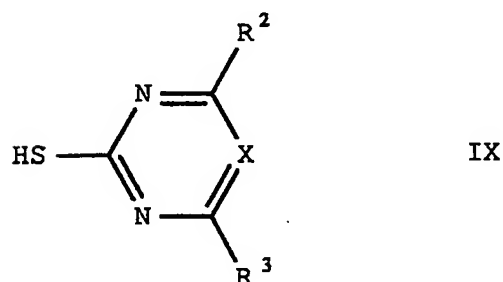


in der R^{15} Halogen oder $\text{R}^{16}\text{SO}_2-$ bedeutet, wobei R^{16} C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl oder Phenyl ist, in einem inerten Lösungsmittel unter Zugabe einer Base umgesetzt.

15. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,



in der die Substituenten die in Anspruch 14 angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX,



in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.